文章编号: 1004-0609(2009)09-1658-05

Ni 取代 Al 对 SrAl₂合金结构和储氢动力学 性能的影响

华 峰,朱云峰,刘燕芳,张 伟,李李泉

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要:研究 Ni 部分取代 Al 对 Zintl 相合金 SrAl₂结构和储氢动力学性能的影响。对合金的吸氢动力学曲线进行 拟合,得到了动力学回归方程,并分析了合金的吸氢控制步骤。XRD 分析表明,Ni 取代 Al 后合金主要由 SrAl₂、 Sr₅Al₉、AlNi 和 SrAl 相组成;随着 Ni 取代量的增加,SrAl₂与 Sr₅Al₉相逐渐减少,而 AlNi 和 SrAl 相逐渐增加。
氢化测试表明,Ni 的加入降低了合金的最大吸氢容量,但是却极大地提高了合金的吸氢动力学性能。
关键词:储氢材料;SrAl₂合金;Zintl 相;动力学
中图分类号:TG 139.7 文献标识码:A

Effect of Ni substitution for Al on crystal structure and hydrogenation kinetics of SrAl₂ alloy

HUA Feng, ZHU Yun-feng, LIU Yan-fang, ZHANG Wei, LI Li-quan

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The effect of partial substitution of Al by Ni on the crystal structure and hydrogenation kinetics of the Zintl phase alloy $SrAl_2$ was studied by X-ray diffraction (XRD) and hydrogenation measurements. The kinetic parameters and control steps for the hydrogenation of $SrAl_{2-x}Ni_x$ alloys were studied. The results show that the Ni-substituted alloy is mainly composed of $SrAl_2$, Sr_5Al_9 , SrAl and AlNi phases. With the increase of Ni substitution content, the amount of $SrAl_2$ and Sr_5Al_9 phases decreases, while the amount of SrAl and AlNi phase increases. The maximum hydrogen absorption capacity is decreased, but the hydrogenation kinetics of the alloy is improved greatly after Ni substitution. **Key words:** hydrogen storage material; $SrAl_2$ alloy; Zintl phase; kinetics

氢作为理想的新能源,具有储量丰富、来源广泛、 无污染等特点,使用氢能能够缓解对环境的污染,减 少人类对化石燃料的依赖^[1]。与传统的金属氢化物相 比,含有 Al—H 键的络合氢化物由于具有较高的储氢 容量近年来得到了人们的关注与研究^[2-7]。SrAl₂H₂ 是 一种新型的含有 Al—H 键的氢化物,可由属于 Zintl 相的 SrAl₂合金氢化得到。德国科学家 Eduard Zintl 对 这类合金进行了系统而深入的研究,认为这是一种介 于金属间化合物和离子化合物之间的相^[8]。2000 年, AKIBA 等^[9]发现了含 Al—H 键的锶铝氢化物。SrAl₂

通信作者:朱云峰,副教授,博士;电话: 025-83587242; E-mail: yfzhu@njut.edu.cn

的氢化过程可以分为三步: 190 ℃开始第一步反应,形成 SrAl₂H₂,到 270 ℃时结束;第二步反应始于 240 ℃,SrAl₂H₂被氢化成为第二氢化物相,具有与 SrAl₂H₂不同的晶体结构且更高的氢含量,SrAl₂H_{3.5-4},该反应于 340 ℃时结束;第三步反应开始温度为 290 ℃,第二 氢化物相分解,最后只观察到 SrH₂ 相^[9]。

为了了解不同元素取代对 Zintl 相合金 SrAl₂结构 以及氢化性能的影响, ZHANG 等^[10-13]研究了 Mg 取 代 Al、Ca 取代 Sr 以及 Ba 取代 Sr 对合金结构和氢化 性能的影响。我们知道, 元素 Ni 由于具有较高的催化

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50601014)

收稿日期: 2008-12-01; 修订日期: 2009-05-12

1 实验

通过感应熔炼法制备得到不同成分的 SrAl_{2-x}Ni_x 合金,其中 x=0,0.1,0.2,0.3 和 0.4。选取原料为金属 Sr(99.5%,质量分数,下同)、Al(99.999%)与 Ni(99.5%), 熔炼过程在氩气气氛保护下进行,样品经过重熔以使 其成分均匀。在熔炼制备合金前考虑到熔炼过程中金 属 Sr 的烧损问题,通过多次重复实验,确定其烧损率 为 1%,所以在原料设计量的基础上多加入 1%的金属 Sr。

称取少量样品,将其碾碎至粉末,并过筛(≤38 μm),所得粉末用于 X 射线衍射测试。测试仪器为 Rigaku D/MAX-3A 衍射仪,相关参数: Cu K_α射线, 45 kV, 35 mA。测试条件为常温,衍射角度 10°~100°, 步长 0.02°。对测试得到的 XRD 数据进行 Rietveld 全 谱拟合,获得合金的相组成、相含量以及晶胞参数等 数据。采用等体积法对合金粉末样品(≤150 μm)进行 吸氢测试,测试氢压为 3 MPa,温度 473 K。利用吸 氢实验获得的数据,对吸氢动力学进行机理研究,分 析合金的吸氢控制步骤。

2 结果与讨论

2.1 样品 XRD 分析

熔炼所得到的 SrAl₂ 合金由单一的 Zintl 相所组 成,Ni 部分取代 Al 后 SrAl_{2-x}Ni_x (x=0.1, 0.2, 0.3 和 0.4) 合金样品的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见, SrAl_{1.9}Ni_{0.1} 合金组成相为 Sr₅Al₉、AlNi、SrAl₂和 SrAl 相,随着 Ni 部分取代 Al,合金中出现了新相,SrAl₂ 相依旧存在,但是其衍射峰强度明显降低。SrAl_{1.8}Ni_{0.2} 组成相仍然为 Sr₅Al₉、AlNi、SrAl₂和 SrAl 相,但 SrAl₂ 的 衍 射 主峰强度 已经相当弱;在 SrAl_{1.7}Ni_{0.3}和 SrAl_{1.6}Ni_{0.4} 衍射谱中,SrAl₂ 的衍射峰消失,剩下 Sr₅Al₉、AlNi和 SrAl 三相。由图 1 可以发现,AlNi 相和 SrAl 相所对应的衍射峰强度随着 Ni元素取代量 的增加而变强,特别是 AlNi 相,在 SrAl_{1.6}Ni_{0.4}中成为 了最强峰,而 Sr₅Al₉相的衍射峰强度逐渐变弱。



图 1 SrAl_{2-x}Ni_x合金的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns for $SrAl_{2-x}Ni_x$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) alloys

表 1 所列为合金样品 XRD 谱精修后得到的结构 参数与相含量。由表 1 可知,随着 Ni 的加入,Zintl 相发生了变化,产生了新相;对于 SrAl_{1.9}Ni_{0.1}合金, Zintl 相 SrAl₂含量急剧减少,仅为 7.9%, Sr₅Al₉成为 主相。随着 Ni 取代量的增加,相含量也发生了相应的 变化: AlNi 和 SrAl 相的含量逐渐增多,而 Sr₅Al₉和 SrAl₂相的含量逐渐变少,合金 SrAl_{1.7}Ni_{0.3}中 SrAl₂相 消失,这一系列相含量变化与图 1 中各相衍射峰强度 的变化是一致的。

从表 1 中还可以发现,随着 Ni 替代量的增加, AlNi 相的晶胞参数 *a* 值单调增加。由 Al-Ni 二元相图 可知^[14], AlNi 相有一个较宽的均匀成相范围,而 Ni 的原子半径又比 Al 大,由此可以推断,随着 Ni 替代 量的增加, AlNi 相中的 Ni 含量逐渐增加,因而导致 了 AlNi 相晶胞参数的增加。

由上可知, Ni 部分取代 Al 对 SrAl₂ 合金晶体结构 的影响是非常明显的。通常,合金的储氢性能是与合 金的相组成、相结构以及相含量密切相关的。

2.2 样品吸氢及其动力学性能

图 2 所示为样品在 3 MPa 氢压、473 K 条件下的 吸氢曲线。SrAl_{2-x}Ni_x(x=0, 0.1, 0.2, 0.3 和 0.4)合金所对 应的最大吸氢量分别为 1.08%、0.82%、0.88%、0.89% 和 0.59%。与纯 SrAl₂相比, SrAl_{1.9}Ni_{0.1} 合金吸氢量明 显降低,这主要是由于 SrAl_{1.9}Ni_{0.1} 中 SrAl₂相含量大 大减少; Ni 部分取代 Al 使 SrAl_{2-x}Ni_x(x=0.1, 0.2, 0.3 和 0.4)合金中产生了 Sr₅Al₉、SrAl 以及 AlNi 相。实验 表明, Sr₅Al₉和 SrAl 为 Ni 替代后合金中的主要吸氢

表1 SrAl_{2-x}Ni_x 合金 XRD 谱精修后得到的结构参数与相含量

Table 1 Structural parameters and phase abundance of $SrAl_{2-x}Ni_x$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) alloys refined by XRD Rietveld analysis

Alloy	Phase	Lattice parameter/Å			Abundance/
		а	b	С	%
$SrAl_2$ $R_{wp} = 15.43\%$ $S = 3.08$	SrAl ₂	7.891 4(2)	4.796 0(3)	7.952 3(3)	100
$SrAl_{1.9}Ni_{0.1}$ $R_{wp} = 16.98\%$ S = 2.91	Sr ₅ Al ₉	5.872 1(5)		35.653 0(1)	85.6
	AlNi	2.857 9(2)			3.9
	SrAl	12.72 7(1)			2.6
	SrAl ₂	7.911 6(4)	4.804 9(2)	7.951 9(1)	7.9
$SrAl_{1.8}Ni_{0.2}$ $R_{wp} = 15.04\%$ S = 2.59	Sr ₅ Al ₉	5.875 5(2)		35.668 0(4)	68.5
	AlNi	2.864 0(1)			17.1
	SrAl	12.73 0(3)			12.6
	SrAl ₂	7.912 0(2)	4.807 2(1)	7.950 8(2)	1.8
$SrAl_{1.7}Ni_{0.3}$ $R_{wp} = 10.95\%$ S = 2.47	Sr ₅ Al ₉	5.873 4(3)		35.659 0(5)	52.3
	AlNi	2.867 7(5)			32.8
	SrAl	12.73 3(2)			14.9
$SrAl_{1.6}Ni_{0.4}$ $R_{wp} = 9.39\%$ S = 2.37	Sr ₅ Al ₉	5.874 6(2)		35.665 0(3)	37.0
	AlNi	2.872 0(7)			41.8
	SrAl	12.73 9(8)			21.2

 R_{wp} : Weighted profile factor of Rietveld refinement; S: Goodness of fit.



图 2 在 3 MPa 氢压、473 K 条件下 SrAl_{2-x}Ni_x 合金的吸氢 曲线

Fig.2 Hydrogen absorption curves of $SrAl_{2-x}Ni_x$ (*x*=0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) alloys measured at 47 3K under 3 MPa hydrogen pressure

相,吸氢后发生了氢致相分解生成了 SrH₂相,而 AlNi 相则对合金的吸氢过程起到了催化作用。当 *x*=0.2 和 0.3 时,虽然合金中主要吸氢相的含量不断下降,但是 由于起催化作用的 AlNi 相含量的不断增加,导致在一 定时间内的吸氢量反而有所增加;当 *x*=0.4 时, SrAl_{1.6}Ni_{0.4} 合金的吸氢量又大大降低,这是由于合金 中主要吸氢相 Sr₅Al₉和 SrAl 相总含量的进一步下降。

从图 2 还可以发现, SrAl₂ 合金的吸氢动力学较 慢, 特别是刚开始的 1 h, 几乎不能吸氢, 说明合金需 要活化孕育。Ni 取代 Al 后极大地提高了合金的吸氢 动力学性能, 不需要活化即能快速吸氢, 这正是由于 Ni 部分取代 Al 后在合金中生成了对吸氢起催化作用 的 AlNi 相。

为了进一步研究合金的吸氢动力学性能,分析合金的吸氢控制步骤,下面将对合金 SrAl_{2-x}Ni_x(x=0,0.1,0.2,0.3 和 0.4)吸氢测试实验得到的数据进行动力学方程拟合。根据气固反应动力学速率方程:

$$\frac{\mathrm{d}(\xi)}{\mathrm{d}t} = k \cdot f(\xi) \tag{1}$$

式中: *č* 为合金吸氢分数, *k* 为反应速率常数。*f*(*ζ*)为 氢化反应机理函数的微分形式,其相应的积分形式为

$$g(\xi) = \int \mathrm{d}\xi / f(\xi) = kt \tag{2}$$

根据吸氢动力学曲线,应用式(1)和(2),并采用化 学反应、扩散和形核长大等 42 种反应机理函数 ƒ(ζ)和 g(ζ)^[15],对实验数据进行线性拟合,得到相关系数 r 最大,采用标准偏差 S_d最小的反应机理函数来描述吸 氢反应机理,同时求出反应速率常数 k。

表2 SrAl_{2-x}Ni_x合金的吸氢动力学参数及其控制步骤

Table 2 Kinetic parameters and control steps for the hydrogenation of $SrAl_{2-x}Ni_x$ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) alloys measured at 473 K under 3 MPa hydrogen pressure

Alloy	$g(\xi)$	k/s^{-1}	r	Controlling step
$SrAl_2(\xi \leq 0.88)$	$1 - (1 - \xi)^{1/4} = k(T, P)t$	1.39×10^{-5}	0.997 89	Chemical reaction
$SrAl_{1.9}Ni_{0.1}(\xi \le 0.86)$	$[(1-\xi)^{(-1/3)}-1)^2 = k(T, P)t$	5.6×10^{-5}	0.996 19	3D-diffusion
SrAl _{1.8} Ni _{0.2} (ξ <0.91)	$[(1-\xi)^{(-1/3)}-1]^2 = k(T, P)t$	8.06×10^{-5}	0.999 62	3D-diffusion
SrAl _{1.7} Ni _{0.3} ($\xi < 0.91$)	$[(1-\xi)^{(-1/3)}-1]^2 = k(T, P)t$	7.75×10^{-5}	0.998 13	3D-diffusion
$SrAl_{1.6}Ni_{0.4}(\xi \le 0.81)$	$[1-(1-\xi)^{1/3}]^2 = k(T, P)t$	1.42×10^{-5}	0.995 88	3D-diffusion

图 3 所示为各合金的线性拟合结果,其直线的斜率为反应速率常数 k。表 2 所列为 SrAl_{2-x}Ni_x 合金的吸 氢动力学参数及其控制步骤。SrAl₂ 合金的吸氢控制步 骤为化学反应,而 Ni 的部分取代使得其控制步骤发生 变化,成为三维扩散; SrAl_{1.9}Ni_{0.1}、SrAl_{1.8}Ni_{0.2} 和 SrAl_{1.7}Ni_{0.3} 的回归方程为[(1-ζ)^{(-1/3}-1)²=k(T, P)t,而 SrAl_{1.6}Ni_{0.4} 的回归方程则为[1-(1-ζ)^{1/3}]²=k(T, P)t。可 见,Ni 元素取代后,合金虽然具有相同的吸氢控制步 骤,但是其动力学回归方程却不尽相同。



图 3 SrAl_{2-x}Ni_x 合金在 3 MPa 氢压, 473 K 条件下动力学速 率方程 g(ζ)与时间的关系

Fig.3 Plots of $g(\zeta)$ vs. time for hydriding reaction of SrAl_{2-x}Ni_x (x=0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) alloys measured at 473 K under 3 MPa hydrogen pressure

3 结论

1) Ni 对 Al 的部分取代使得合金的组成相发生变 化,出现 AlNi、Sr₅Al₉和 SrAl 3 个新相,并且随着 Ni 取代量的不断增加, SrAl₂和 Sr₅Al₉相逐渐减少, AlNi 和 SrAl 相逐渐增多。

2) Ni 对 Al 的部分取代降低了合金的最大吸氢容量,但是极大地改善了合金的吸氢动力学性能,这是由于合金中的 AlNi 相对 Sr₅Al₉和 SrAl 相的氢致分解起到了催化作用。合金的吸氢动力学机理分析表明,SrAl₂合金的吸氢控制步骤为化学反应,而 Ni 部分取代 Al 后合金的吸氢控制步骤变成了三维扩散。

REFERENCES

[1] 毛宗强. 氢能一21 世纪的绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版 社, 2005: 148.

MAO Zong-qiang. Hydrogen-green energy of the 21st century[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 148.

- [2] BOGDANOVIC B, SCHWICKARDI M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253/254: 1–9.
- [3] 庄鹏辉, 刘晓鹏, 李志念, 王树茂, 将利军, 李华玲. TiZr氢化 物掺杂 NaAlH₄ 的储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 671-675.

ZHUANG Peng-hui, LIU Xiao-peng, LI Zhi-nian, WANG Shu-mao, JIANG Li-jun, LI Hua-ling. Hydrogen storage properties of NaAlH₄ doped by Ti-Zr alloy hydride[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 671–675.

- BOGDANOVIC B, EBERLE U, FELDERHOFF M, SCHUTH
 F. Complex aluminum hydrides[J]. Scripta Materialia, 2007, 56: 813–816.
- [5] ZHENG S Y, FANG F, ZHOU G Y, CHEN G R, OUYANG L Z, ZHU M, SUN D L. Hydrogen storage properties of spaceconfined NaAlH₄ nanoparticles in ordered mesoporous silica[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20: 3954–3958.
- [6] CHEN J, NOBUHIRO K, XU Q, HIROYUKI T T, TETSUO S. Reversible hydrogen storage via titanium-catalyzed LiAlH4 and Li3AlH6[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105: 11214–11220.

- [7] KANG X D, WANG P, CHENG H M. Improving hydrogen storage performance of NaAlH₄ by novel two-step milling method[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 4879–4884.
- [8] SUSAN M K. Chemistry, structure, and bonding of Zintl phases and ions[M]. New York: VCH, 1996: 1.
- [9] GINGL F, VOGT T, AKIBA E. Trigonal SrAl₂H₂: the first Zintl phase hydride[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 306: 127–132.
- [10] ZHANG Q A, ENOKI H, AKIBA E. Phase relations and hydrogenation behavior of $Sr_{1-x}Ca_xAl_2$ ($0 \le x \le 1$)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 322: 257–264.
- [11] ZHANG Q A, YANG W M, ENOKI H, AKIBA E. Crystal structure of a new compound (Sr_{0.47}Ca_{0.53})₂Al[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 441: 115–118.

- [12] ZHANG Q A, ENOKI H, AKIBA E. Phase relations and hydrogenation behavior of Sr_{1-x}Ba_xAl₂ (0≤x≤5)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 337: 136–142.
- [13] ZHANG Q A, AKIBA E. Phase relations and hydrogenation behavior of Sr(Al_{1-x}Mg_x)₂[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 360: 143–150.
- [14] OKAMOTO H. Phase diagram updates[J]. Journal of Phase Equilibria, 1993, 14: 257–9.
- [15] 李 谦. 镁基合金氢化反应的物理化学[D]. 北京: 北京科技 大学, 2004: 45-47.

LI Qian. Mg-based alloy hydrogenation of physical chemistry[D]. Beijing: Beijing Science and Technology University, 2004: 45–47.

(编辑 李向群)